

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10116513 A**(43) Date of publication of application: **06 . 05 . 98**

(51) Int. Cl.

H01B 1/12
C08G 61/02
H01G 9/025
H01M 6/18
H01M 10/40

(21) Application number: **08270942**(22) Date of filing: **14 . 10 . 96**(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**

(72) Inventor: **TAKEUCHI MASATAKA**
YABE SHOJI
OKUBO TAKASHI
TOKITA KOJI

(54) **POLYMERIC SOLID ELECTROLYTE FOR COMBINING ELECTRODE AND ITS USAGE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode with its superior processability, heat resistance, and mass current characteristics by combining with an electrode a polymeric solid electrolyte in which a polymeric compound having a polymeric acrylate based functional group and a fine filler are blended.

SOLUTION: This polymeric solid electrolyte contains at least one kind of filler having a crosslinking or side chain shaped structure of poly- or oligo- oxyalkylene, fluoro-carbon, or oxyfluoro-carbon, an electrolyte, and a filler of 0.01 to 100 in particle size. Polymer is expressed by formulas I and II (wherein R_1 and R_3 are hydrogen, alkyl group, R_2 and R_5 are groups containing poly- or oligo-oxy-alkylene, fluoro-carbon, or oxyfluoro-carbon, R_4 is di-valence organic group, and x is 0 or 1 to 10). Composing with an electrode being high- ion conductive and having flexibility is facilitated.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-116513

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12 Z
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02
H 0 1 G 9/025		H 0 1 M 6/18 E
H 0 1 M 6/18		10/40 B
10/40		H 0 1 G 9/00 3 0 1 G
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 18 頁)		

(21) 出願番号	特願平8-270942	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月14日	(72) 発明者	武内 正隆 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	矢部 正二 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	大久保 隆 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 矢口 平
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電極複合用高分子固体電解質及びその用途

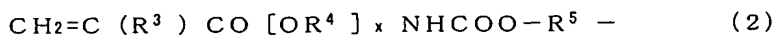
(57) 【要約】

【課題】 電極との複合が容易で室温、低温でのイオン移動度が良好で耐熱性に優れた電極複合用高分子固体電解質の提供。高い電気化学的活性と柔軟性を有し、高電流で作動できる電極及びそれを用いた薄膜化が容易であり、高容量、高電流で作動でき、高寿命で信頼性に優れた一次電池及び二次電池の提供。更に、電気二重層コンデンサにおいて用いられる、分極性、柔軟性が良好な電極及びそれを用いた出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性、信頼性に優れた電気二重層コンデンサの提供。

【解決手段】 ポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンの架橋もしくは側鎖形構造を有する少なくとも一種の高分子、少なくとも一種の電解質、及び少なくとも一種の粒径0.01~100 μ mのフィラーを含む高分子固体電解質。該高分子固体電解質を複合した電極、それを用いた一次電池及び二次電池。該高分子固体電解質を複合した分極性電極、それを用いた電気二重層コンデンサ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンの架橋もしくは側鎖形構造を有する少なくとも一種の高分子、少なくとも一種の電解質、及び少なくとも一種の粒*



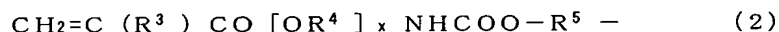
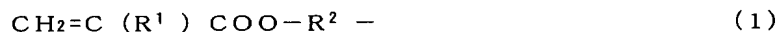
〔式中、 R^1 、 R^3 は水素またはアルキル基を表し、 R^2 、 R^5 はポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンを含む基、 R^4 は炭素数10以下の2価の有機基を表わす。該2価の有機基はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよい。 x は0または1～10の数値を示す。但し、同一分子中の複数列の上記一般式(1)または(2)で表される重合性官能基中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び x の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。〕で表わされる重合性官能基を有する熱及び/または活性光線重合性化合物の重合体及び/または該化合物を共重成分とする共重合体である請求項1記載の電極複合用高分子固体電解質。

【請求項3】 フィラーが一次粒子の凝集体であることを特徴とする請求項1または2記載の電極複合用高分子固体電解質。

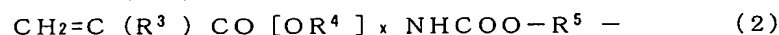
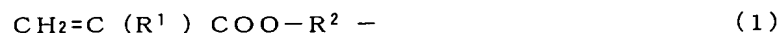
【請求項4】 フィラーの比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質。

【請求項5】 少なくとも一種の溶媒を含む請求項1～4のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質。

【請求項6】 電解質が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、または遷移金属塩、ま*



〔式中、 R^1 、 R^3 は水素またはアルキル基を表し、 R^2 、 R^5 はポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンを含む基、 R^4 は炭素数10以下の2価の有機基を表わす。該2価の有機基はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよい。 x は0または1～10の数値を示す。但し、同一分子中の複数列の上記一般式(1)または(2)で表される重合性官能基中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び x の★



〔式中、 R^1 、 R^3 は水素またはアルキル基を表し、 R^2 、 R^5 はポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンを含む基、 R^4 は炭素数10以下の2価の有機基を表わす。該2価の有機基はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよい。

*径0.01～100 μm のフィラーを含む電極複合用高分子固体電解質。

【請求項2】 高分子が一般式(1)または一般式(2)

(1)

(2)

※たはプロトン酸から選ばれた少なくとも一種である請求項1～5のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質を用いることを特徴とする電極。

【請求項8】 請求項1～6のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池。

【請求項9】 電池の負極として請求項1～6のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質とリチウム合金及び/またはリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料との複合体からなる電極を用いる請求項8記載の電池。

【請求項10】 電池の正極として請求項1～6のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質と導電性高分子及び/または金属酸化物及び/または金属硫化物及び/または炭素材料との複合体からなる電極を用いる請求項8または9記載の電池。

【請求項11】 イオン伝導性物質を介して分極性電極を配置した電気二重層コンデンサにおいて、請求項1～6のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項12】 請求項1～6のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質と分極性材料との複合物であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極。

【請求項13】 一般式(1)または一般式(2)

(1)

(2)

★値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。〕

で表わされる重合性官能基を有する少なくとも一種の熱及び/または活性光線重合性化合物、少なくとも一種の電解質、及び少なくとも一種の粒径0.01～100 μm のフィラーを含む重合性組成物を電極内に含浸させ、かかる重合性組成物を重合することを特徴とする電極の製造方法。

【請求項14】 一般式(1)または一般式(2)

(1)

(2)

x は0または1～10の数値を示す。但し、同一分子中の複数列の上記一般式(1)または(2)で表される重合性官能基中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び x の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。〕で表わされる重合性官能基を有する少なくとも一種の熱及び/または活性光線重合性化合物、少なくとも一種の

電解質、少なくとも一種の粒径0.01~100 μ mのフィラー、及び電極材料を含む重合性組成物を支持体上に配置し、かかる重合性組成物を重合することを特徴とする電極の製造方法。

【請求項15】 重合性組成物が少なくとも一種の溶媒を含むことを特徴とする請求項13または14記載の電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボン系の有機鎖を主成分とする架橋及び／または側鎖基を有する高分子、電解質、及び粒径0.01~100 μ mのフィラーを含む電極複合用高イオン伝導性の高分子固体電解質、該高分子固体電解質を用いた電極とその製造方法、該高分子固体電解質または該電極を用いた電池、及び該高分子固体電解質または該電極を用いた電気二重層コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】アイオニクス分野でのダウンサイジング、全固体化という流れの中で、従来の電解質溶液にかわる新しいイオン伝導体として、固体電解質を用いた全固体一次電池や二次電池及び電気二重層コンデンサへの応用が盛んに試みられている。現在の電解質溶液を用いた電池では、部品外部への液漏れあるいは電極物質の溶出などが発生しやすいために長期信頼性に問題がある。それに対して、固体電解質を用いた製品はそのような問題がなく、また薄型化することも容易である。さらに固体電解質は耐熱性にも優れており、電池などの製品の作製工程においても有利である。特に高分子を主成分とした固体電解質を使用したものは、無機物に比較して、電池の柔軟性が増し、種々の形状に加工できるというメリットがある。しかしながら、これまで検討されてきたものは、高分子固体電解質のイオン伝導度が低いため、取り出し電流が小さいという問題を残していた。

【0003】これら高分子電解質の例として、「ブリテイッシュ・ポリマー・ジャーナル (Br. Polym. J.)」、第319巻、137頁、1975年」には、ポリエチレンオキサイドと無機アルカリ金属塩との複合物がイオン伝導性を示すことが記載されているが、その室温でのイオン伝導度は 10^{-7} S/cmと低い。最近、オリゴオキシエチレンを側鎖に導入した櫛型高分子が、イオン伝導性を担っているオキシエチレン鎖の熱運動性を高め、イオン伝導性が改良されることが多数報告されている。例えば、「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリイ (J. Phys. Chem.)」、第89巻、987頁、1984年」には、ポリメタクリル酸の側鎖にオリゴオキシエチレンを付加したものにアルカリ金属塩を複合化した例が記載されている。さらに、「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J. Am. Chem. Soc.)」、

第106巻、6854頁、1984年」には、オリゴオキシエチレン側鎖を有するポリホスファゼンにアルカリ金属塩を複合化した例が記載されているが、イオン伝導度は 10^{-5} S/cm程度とまだ不十分であった。

【0004】米国特許US4357401号にはヘテロ原子を含有する架橋ポリマーとイオン化可能な塩からなる高分子固体電解質が結晶性が低下し、ガラス転移点が低く、イオン伝導度が改善されることを報告しているが、 10^{-5} S/cm程度とまだ不十分であった。最近、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、MoS₂等の金属酸化物、金属硫化物を正極に用いたリチウム二次電池が多く研究されている。例えば、「ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ (J. Electrochem. Soc.)」、第138巻 (No. 3)、665頁、1991年」には、MnO₂あるいはNiO₂を正極とする電池が報告されている。これらは、重量当りもしくは体積当りの容量が高く、注目されている。また、導電性高分子を電極活物質として用いる電池についての報告も多く、例えば、ポリアニリン類を正極に用いたリチウム二次電池は、例えば「第27回電池討論会、3A05L及び3A06L、1986年」で報告されているように、ブリヂストン社及びセイコー社により、バックアップ電源用途のコイン型電池として既に上市されている。またポリアニリンは、高容量で柔軟性の優れた正極活物質として注目されている。

【0005】さらに、近年、メモリーバックアップ電源などに、活性炭、カーボンブラックなど比表面積の大きい炭素材料を分極性電極として、その間にイオン伝導性溶液を配置する電気二重層コンデンサが多用されている。例えば、「機能材料1989年2月号33頁」には、炭素系分極性電極と有機電解液を用いたコンデンサが、「第173回エレクトロケミカルソサエティ・ミーティング・アトランタ・ジョージア、5月号、No. 18、1988年」には、硫酸水溶液を用いた電気二重層コンデンサが記載されている。また、特開昭63-244570号公報では、高電気伝導性を有するRb₂Cu₃I₃Cl₇を無機系固体電解質として用いるコンデンサが開示されている。しかしながら、現在の電解質溶液を用いた電気二重層コンデンサでは、長期間の使用や高電圧が印加される場合などの異常時には、コンデンサの外部への液漏れなどが発生し易いために長期使用や信頼性に問題がある。一方、従来の無機系イオン伝導性物質を用いた電気二重層コンデンサは、イオン伝導性物質の分解電圧が低く、出力電圧が低いという問題があった。

【0006】特開平4-253771号では、ポリホスファゼン系高分子を電池や電気二重層コンデンサのイオン伝導性物質として用いることを提示しており、このような高分子を主成分とした固体イオン伝導性物質を使用したものは、無機系イオン伝導性物質に比較して出力電

圧が高く、種々の形状に加工でき、封止も簡単であるというメリットがある。しかしながら、この場合では、高分子固体電解質のイオン伝導度が $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ と充分ではなく、取り出し電流が小さいという欠点があった。また、固体電解質を分極性電極とともにコンデンサに組み立てる場合には、固体同士の混合であることから、比表面積の大きい炭素材料に均一に複合するのが難しいという問題もあった。

【0007】一般的に検討されている高分子固体電解質のイオン伝導度は、室温における値で $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 位まで改善されたものの、液体系イオン伝導性物質に比較するとお二桁以上低いレベルである。また、 0°C 以下の低温になると、一層極端にイオン伝導性が低下する。更に、これらの固体電解質を電気二重層コンデンサ等の素子に組み込む場合や、これらの固体電解質を薄膜にして電池に組み込む場合、電極との複合化や接触性確保等の加工技術が難しく製造法でも問題点があった。J. Appl. Electrochem., No. 5, 63~69ページ(1975年)に記載されているように、ポリアクリロニトリルやポリフッ化ビニリデンゲル等の熱可塑性高分子及び/または架橋高分子に溶媒及び電解質を加えたいわゆる高分子ゲル電解質は高イオン伝導度となることが報告されている。また、特公昭58-36828号公報にはポリメタクリル酸アルキルエステルに溶媒及び電解質を加えた同様の高分子ゲル電解質は高イオン伝導度となることが報告されている。しかしながらこれら高分子ゲル電解質は高イオン伝導度であるが、流動性を付与することとなるため、完全な固体としては取り扱えず、膜強度や成膜性に劣り、電気二重層コンデンサや電池に応用すると短絡が起こり易いうえ、液体系イオン伝導性物質同様に封止上の問題が発生する。

【0008】一方、米国特許US4792504号にポリ酸化エチレンの連続ネットワーク中に金属塩及び非プロトン性溶剤からなる電解液が含まれた架橋系高分子固体電解質を用いることにより、イオン伝導度が改善されることが提案されている。しかしながら溶剤が添加されているが、イオン伝導度は 10^{-4} S/cm とまだ不十分で溶剤が添加されたため、膜強度が低下するという問題が生じた。

【0009】これらの問題を解決するために、本発明者らはウレタン結合を有するオキシアルキレン基を含有する(メタ)アクリレートモノマー混合物を用いた重合体及び電解質からなる複合体を用いたイオン伝導性の高分子固体電解質(特開平6-187822)を提案した。この高分子固体電解質のイオン伝導度は、溶媒未添加で 10^{-4} S/cm (室温)であり高いレベルであるが、さらに溶媒を添加すると、室温またはそれより低温であっても 10^{-3} S/cm 以上となり、また膜質も自立膜として得られる程度に改善された。また、このモノマーは重

合性が良好で、電池や電気二重層コンデンサに応用する場合、モノマー状態で電池や電気二重層コンデンサに組込んだ後に重合し、固体化できるという加工上のメリットもあった。

【0010】しかしながら、電気二重層コンデンサや電池に応用すると高電流放電時の容量低下が大きかった。これは電解液に比べて溶媒を添加した高分子系であってもイオン伝導度がまだ数分の一と低い為に高電流でのイオン移動が不足しているためと推定されている。そこで電気二重層コンデンサや電池に応用する場合にはセパレーター部分の高分子固体電解質層を薄くしイオン伝導度の低下分を補う等の工夫がなされるが、電極内の高分子固体電解質層は電極の厚みに規制されて形状での改善ができないという問題を有しており、この電極内のイオン移動度の改善が必要となった。

【0011】米国特許US5418091号ではPVD F-HFP系セパレーターメンブラン中にシリカやアルミナ等の微粒子を複合することにより、高分子中に電解液を吸液する場合の体積膨張や吸液しやすさを改善している。1996年Li電池国際会議(名古屋)TUE04ではPEO系高分子ゲル電解質に LiAlO_2 を添加し、電解液を添加したことによる高分子の強度低下を改善している。特開平6-140052号、8-64028号ではポリエチレンオキサイド変性物とシリカ等のフィラーの熔融混合物をシート化し、電解液を吸液させた強度の良好な複合ゲル電解質が得られることが報告されている。

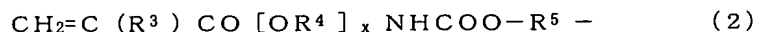
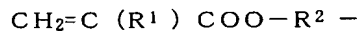
【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は電極との複合が容易で室温、低温でのイオン移動度が良好で耐熱性に優れた電極複合用高分子固体電解質を提供することを目的とする。また、本発明は、高い電気化学的活性と柔軟性を有し、高電流で作動できる電極及びそれを用いた薄膜化が容易であり、高容量、高電流で作動でき、高寿命で信頼性に優れた一次電池及び二次電池を提供することを目的とする。また、本発明は電気二重層コンデンサにおいて用いられる、分極性、柔軟性が良好な電極及びそれを用いた出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性、信頼性に優れた電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

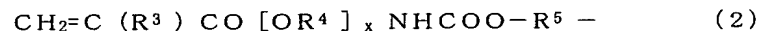
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らはポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンの架橋もしくは側鎖形構造を有する少なくとも一種の高分子、少なくとも一種の電解質、及び少なくとも一種の粒径 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ のフィラー(粒状支持体)を含む高分子固体電解質が電極に複合しやすく、電極内で高いイオン移動度を示すことを見出し、この高分子固体電解質を複合することにより、高い電気化学的活性と柔軟性を有し、高電流で作動

できる電極が得られ、それを用いることにより薄膜化が容易であり、高容量、高電流で作動でき、高寿命で信頼性に優れた一次電池及び二次電池が得られることを見出した。さらに、本発明者らは上記の高分子固体電解質を



[式中、 R^1 、 R^3 は水素またはアルキル基を表し、 R^2 、 R^5 はポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンを含む基、 R^4 は炭素数10以下の2価の有機基を表わす。該2価の有機基はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよい。 x は0または1～10の数値を示す。但し、同一分子中の複数個の上記一般式(1)または(2)で表される重合性官能基中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び x の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。]で表わされる重合性官能基を有する熱及び/または活性



[式中、 R^1 、 R^3 は水素またはアルキル基を表し、 R^2 、 R^5 はポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンを含む基、 R^4 は炭素数10以下の2価の有機基を表わす。該2価の有機基はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよい。 x は0または1～10の数値を示す。但し、同一分子中の複数個の上記一般式(1)または(2)で表される重合性官能基中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び x の値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。]で表わされる重合性官能基を有する熱及び/または活性光線重合性化合物の重合体及び/または該化合物を共重成分とする共重合体である前記[1]記載の電極複合用高分子固体電解質。

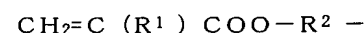
【0016】[3] フィラーが一次粒子の凝集体であることを特徴とする前記[1]または[2]記載の電極複合用高分子固体電解質。

[4] フィラーの比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする前記[1]～[3]のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質。

[5] 少なくとも一種の溶媒を含む前記[1]～

[4]のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質。

[6] 電解質が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、または遷移金属塩、またはプロトン酸から選ばれた少なくとも一種である前記[1]～[5]のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解



[式中、 R^1 、 R^3 は水素またはアルキル基を表し、 R^2 、 R^5 はポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンを含む

複合した分極性電極を用いることにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性、信頼性に優れた電気二重層コンデンサが得られることを見出した。

【0014】特に一般式(1)または一般式(2)

(1)

(2)

光線重合性化合物を重合することによって得られる高分子を用いると電極に複合しやすいことを見出した。

【0015】即ち本発明は、以下のものを開発することにより、上記目的を達成した。

[1] ポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンの架橋もしくは側鎖形構造を有する少なくとも一種の高分子、少なくとも一種の電解質、及び少なくとも一種の粒径0.01～100 μm のフィラーを含む電極複合用高分子固体電解質。

[2] 高分子が一般式(1)または一般式(2)

(1)

(2)

質。

【0017】[7] 前記[1]～[6]のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質を用いることを特徴とする電極。

[8] 前記[1]～[6]のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池。

[9] 電池の負極として前記[1]～[6]のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質とリチウム合金及び/またはリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料との複合体からなる電極を用いる前記[8]記載の電池。

[10] 電池の正極として前記[1]～[6]のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質と導電性高分子及び/または金属酸化物及び/または金属硫化物及び/または炭素材料との複合体からなる電極を用いる前記

[8]または[9]記載の電池。

【0018】[11] イオン伝導性物質を介して分極性電極を配置した電気二重層コンデンサにおいて、前記[1]～[6]のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

[12] 前記[1]～[6]のいずれか記載の電極複合用高分子固体電解質と分極性材料との複合物であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極。

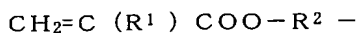
【0019】[13] 一般式(1)または一般式(2)

(1)

(2)

基、 R^4 は炭素数10以下の2価の有機基を表わす。該2価の有機基はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよい。

xは0または1～10の数値を示す。但し、同一分子中の複数個の上記一般式(1)または(2)で表される重合性官能基中のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びxの値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。]で表わされる重合性官能基を有する少なくとも一種の熱及び/または活性光線重合性化合物、少なくとも一種の

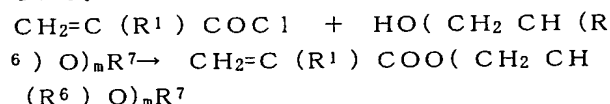


[式中、R¹、R³は水素またはアルキル基を表し、R²、R⁵はポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンを含む基、R⁴は炭素数10以下の2価の有機基を表す。該2価の有機基はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状、環状構造のいずれからなるものでもよい。xは0または1～10の数値を示す。但し、同一分子中の複数個の上記一般式(1)または(2)で表される重合性官能基中のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びxの値は、それぞれ独立であり、同じである必要はない。]で表わされる重合性官能基を有する少なくとも一種の熱及び/または活性光線重合性化合物、少なくとも一種の電解質、少なくとも一種の粒径0.01～100μmのフィラー、及び電極材料を含む重合性組成物を支持体上に配置し、かかる重合性組成物を重合することを特徴とする電極の製造方法。

[15] 重合性組成物が少なくとも一種の溶媒を含むことを特徴とする前記[13]または[14]記載の電極の製造方法。

【0021】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の電極複合用高分子固体電解質に用いられる高分子中のオキシアルキレン基数、例えば前記一般式(1)におけるR²中に含まれる、あるいは前記一般式(2)におけるR⁵中に含まれるオキシアルキレン基の繰返し数は1～1000の範囲が好ましく、5～50の範囲が特に好ましい。本発明の高分子固体電解質に用いられる一般式(1)で表される官能基を有する化合物を合成する方法に特に限定はないが、例えば、酸クロライドと末端にヒドロキシル基を有するオリゴオキシアルキレンオールとを反応させることにより容易に得られる。

【0022】例えば、一般式(1)で表される官能基を1つ有する化合物は、酸クロライドとモノアルキルオリゴオキシアルキレングリコールとを以下の様な反応式で、1:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。



[ただし、式中R¹は一般式(1)と同じ。R⁶はH、または炭素数10以下のアルキル基。R⁷は炭素数10以下のアルキル基。]

【0023】例えば、一般式(1)で表わされる官能基

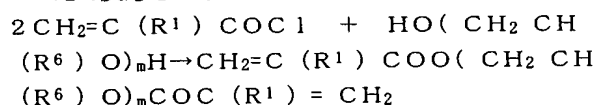
電解質、及び少なくとも一種の粒径0.01～100μmのフィラーを含む重合性組成物を電極内に含浸させ、かかる重合性組成物を重合することを特徴とする電極の製造方法。

【0020】[14] 一般式(1)または一般式(2)

(1)

(2)

を2つ有する化合物は、酸クロライドとオリゴオキシアルキレングリコールとを以下の様な反応式で、2:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。



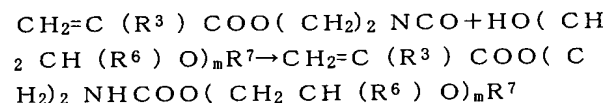
[ただし、式中R¹は一般式(1)と同じ。R⁶はH、または炭素数10以下のアルキル基。R⁷は炭素数10以下のアルキル基。]

【0024】本発明の高分子固体電解質に用いられる一般式(2)で表される官能基を有する化合物を合成する方法に特に限定はないが、例えば、



[ただし、式中R³、R⁴、xは一般式(2)と同じ]で表されるイソシアネート化合物と末端にヒドロキシル基を有するオリゴオキシアルキレンオールとを反応させることにより容易に得ることができる。

【0025】具体的方法として一般式(2)で表される官能基を一つ有する化合物は、例えば、メタクリロイルイソシアネート系化合物(以下MI類と略記する。)あるいはアクリロイルイソシアネート系化合物(以下AI類と略記する。)とモノアルキルオリゴアルキレングリコールとを、以下の反応の様に1:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。



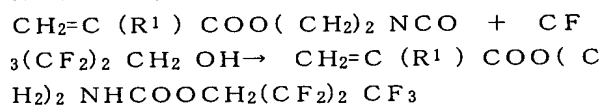
【0026】また一般式(2)で表される官能基を二つ有する化合物は、例えば、MI類あるいはAI類とオリゴアルキレングリコールとを、2:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。また、一般式(2)で表される官能基を三つ有する化合物は、例えばMI類及び/またはAI類と、グリセリン等の3価アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させたトリオールとを、3:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。また、一般式(2)で表される官能基を四つ有する化合物は、例えばMI類及び/またはAI類と、ペンタエリスリトール等の4価アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させたテトラオールとを4:1のモル比で反応させることにより、容易に得られる。

【0027】また、一般式(2)で表される官能基を五つ有する化合物は、例えばMI類及び/またはAI類

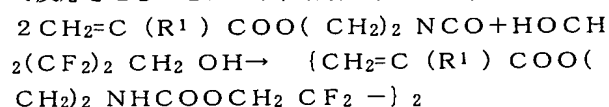
と、 α -D-グルコピラノースにアルキレンオキシドを付加重合させたペンタオールとを、5 : 1 のモル比で反応させることにより、容易に得られる。また、一般式 (2) で表される官能基を六つ有する化合物は、例えば MI 類及び/または AI 類と、マンニットにアルキレンオキシドを付加重合させたヘキサオールとを 6 : 1 のモル比で反応させることにより、容易に得られる。

【0028】また、フルオロカーボン基及び/またはオキシフルオロカーボン基を有する一般式 (1) あるいは (2) で表される重合性官能基を有する化合物を合成する方法に特に限定はないが、例えば、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CH}(\text{CH}_3))_y]_z\text{NCO}$ とフルオロカーボン基及び/またはオキシフルオロカーボン基を有するヒドロキシ化合物の反応により得ることができる (ただし、式中 R^1 は一般式 (1) と同じ。x 及び y はそれぞれ 0 または 1 ~ 5 の整数を、z は 0 または 1 ~ 10 の数値を示す。但し $x=0$ 及び $y=0$ のときは $z=0$ である。また (CH_2) と $(\text{CH}(\text{CH}_3))$ は不規則に配列してもよい。)

【0029】具体的方法として 1 つのエチレン性不飽和基を有する化合物、即ち一般式 (1) あるいは (2) で表される官能基を 1 つ有する化合物は、例えば、メタクリロイルイソシアナート系化合物 (以下 MI 類と略記する。) あるいはアクリロイルイソシアナート系化合物 (以下 AI 類と略記する。) と 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノールのようなモノオールとを以下の様な反応式で 1 : 1 のモル比で反応させることにより、容易に得られる。



【0030】また 2 つのエチレン性不飽和基を有する化合物、即ち一般式 (1) あるいは (2) で表される官能基を 2 つ有する化合物は、例えば、MI 類あるいは AI 類と 2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオールのようなジオールとを以下の様な反応式で、2 : 1 のモル比で反応させることにより、容易に得られる。



【0031】本発明の高分子固体電解質の構成成分であるポリもしくはオリゴオキシアルキレン、フルオロカーボン、またはオキシフルオロカーボンの架橋または側鎖形構造を有する高分子としては、前記一般式 (1) あるいは (2) で表される官能基を有する重合性化合物を重合することにより得られる高分子が好ましい。一般式 (1) あるいは (2) で表される官能基を 1 つしか有さない化合物を重合してできる高分子は、架橋構造を有しておらず、膜強度不足のため、薄膜にすると短絡する危険が大きい。従って、一般式 (1) あるいは (2) で表

される官能基を 2 つ以上有する重合性化合物と共重合し、架橋させるか、一般式 (1) あるいは (2) で表される官能基を 2 つ以上有する重合性化合物から得られる高分子と併用する方が好ましい。

【0032】これら高分子を薄膜として使用する場合、その強度から考慮して、1 分子中に含まれる一般式

(1) あるいは (2) で表される官能基の数は、3 つ以上がより好ましい。また前記一般式 (1) で表される官能基を有する化合物の中で、一般式 (2) で表される官能基を有する化合物がウレタン基を導入でき重合性が良好であり、また高分子中にウレタン基を多く導入でき、誘電率が高くなり、高分子固体電解質とした場合のイオン伝導度が高くなり好ましい。さらに薄膜にしたときの膜強度も大きく、電解液の包含量が多く、好ましい。

【0033】本発明の高分子固体電解質の構成成分として好ましい高分子は、一般式 (1) または一般式 (2) で表される官能基を有する化合物の単独重合体であっても、該カテゴリーに属する 2 種以上の共重合体であっても、あるいは該化合物の少なくとも一種と他の重合性化合物との共重合体であってもよい。

【0034】前記一般式 (1) または一般式 (2) で表される官能基を有する化合物と共重合可能な他の重合性化合物としては、特に制限はない。例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸 n-ブチル等の (メタ) アクリル酸アルキルエステル、各種ウレタンアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、炭酸ビニレン、(メタ) アクリロイルカーボネート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド系化合物、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系化合物、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等の N-ビニルアミド系化合物、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルを挙げるができる。これらの中で好ましいのは、(メタ) アクリル酸エステル、ウレタン (メタ) アクリレートが用いられる。これらの中で、ウレタン (メタ) アクリレートが重合性という観点で特に好ましい。

【0035】一般式 (1) または (2) で表される官能基を有する化合物の重合は、官能基であるアクリロイル基もしくはメタクリロイル基の重合性を利用した一般的な方法を採用することができる。即ち、これら化合物単独、あるいはこれら化合物と他の前記共重合可能な重合性化合物の混合物に、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド等のラジカル重合触媒、 CF_3COOH 等のプロトン酸、 BF_3 、 AlCl_3 等のルイス酸等のカチオン重合触媒、あるいはブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、リチウムアルコキシド等のアニオン重合触媒を用いて、ラジカル重合、カチオン重合あ

るいはアニオン重合させることができる。また、かかる重合性化合物及び／または混合物を膜状等の形に成形後重合させることも可能である。前記一般式(1)または(2)で表される官能基を有する化合物の少なくとも一種から得られる重合体及び／または該化合物を共重成分とする共重合体を、本発明のような高分子固体電解質の重合体に用いる場合には、特にこのように、重合性化合物及び／または混合物を成膜後に重合することが有利である。

【0036】即ち、前記一般式(1)または(2)で表される官能基を有する化合物の少なくとも一種とアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩または遷移金属塩のごとき少なくとも一種の電解質とを混合し、場合によっては、さらに他の重合性化合物及び／または可塑剤及び／または溶媒を添加混合し重合性組成物を調製し、これら重合性組成物を前記触媒の存在下あるいは非存在下に、場合によっては加熱及び／または活性光線を照射して重合させる。特に、該重合性化合物、混合物、組成物を膜状等の形状に成形後に、例えば加熱及び／または活性光線を照射して、重合させ、膜状重合物とすることにより、加工面での自由度が広がり、応用上の大きなメリットとなる。

【0037】重合に溶媒を用いる場合には、重合性化合物の種類や重合触媒の有無にもよるが、重合を阻害しない溶媒であればいかなる溶媒でも良く、例えば、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、トルエン等を用いることができる。重合させる温度としては、前記一般式

(1)または(2)で表される官能基を有する化合物の種類によるが、重合が起こる温度であれば良く、通常は、0℃から200℃の範囲で行えばよい。活性光線照射により重合させる場合には、前記一般式(1)または(2)で表される官能基を有する化合物の種類によるが、例えば、ベンジルメチルケタール、ベンゾフェノン等の開始剤を使用して、数mW以上の紫外光またはγ線、電子線等を照射して重合させることができる。

【0038】本発明の高分子固体電解質に用いる高分子は、前記のように、一般式(1)または(2)で表される官能基を有する化合物の単独重合体であっても、該カテゴリーに属する2種以上の共重合体であっても、あるいは該化合物の少なくとも一種と他の重合性化合物との共重合体であってもよい。また、本発明の高分子固体電解質に用いる高分子は、前記一般式(1)または(2)で表される官能基を有する化合物の少なくとも一種から得られる重合体及び／または該化合物を共重成分とする共重合体と他の高分子との混合物であってもよい。例えば、前記一般式(1)または(2)で表される官能基を有する化合物の少なくとも一種から得られる重合体及び／または該化合物を共重成分とする共重合体と、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリメタクリル

(またはアクリル)酸エステル類、ポリスチレン、ポリホスファゼン類、ポリシロキサンあるいはポリシラン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のポリマーとの混合物を本発明の高分子固体電解質に用いてもよい。

【0039】共重合体としたとき前記一般式(1)または一般式(2)で表される官能基を有する化合物由来の構造単位の量は、その他の共重成分あるいは重合体混合物成分の種類によって異なるが、高分子固体電解質に用いたときのイオン伝導度および膜強度、耐熱性、電流特性を考慮すると、この共重合体または重合体混合物全量に対し10重量%以上含有することが好ましく、さらに好ましくは30重量%以上含有することである。前記一般式(1)または(2)で表される官能基を有する化合物由来の構造単位が、上記指定量範囲である場合は、高分子の膜強度を十分に発現でき、また、高分子固体電解質としたときのイオン伝導度、電流特性も良好である。

【0040】本発明の電極複合用高分子固体電解質はフィラーが添加された複合電解質として使用されるが、そうすることにより強度がアップするばかりでなく、フィラーと高分子間に微細な空孔が生じることになり、特に溶媒を添加した場合には空孔内にフリーの電解液が複合電解質内に分散することになり、強度アップを損ねることなく、逆にイオン伝導度、移動度を増加させることもできると考えられる。

【0041】フィラーとしてはポリスチレン/ジビニルベンゼン共重合体ゲル、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種非電導性ポリマーまたはイオン伝導性ポリマー製のフィラー、またはα、β、γ-アルミナ、シリカ等のイオン伝導性または非電導性セラミックス製フィラーが挙げられる。複合フィルムの強度アップ、電解液保液量増加の観点から、フィラーは一次粒子が凝集した二次粒子構造をもつものや繊維状のもので、得られる複合電解質が多孔質となることが好ましく、このような構造を持つ多孔質フィラーの具体例としてはエアロジル(日本エアロジル製)のようなシリカ超微粒子、アルミナ超微粒子、各種ポリマー繊維が挙げられ、安定性、複合効率からアルミナ超微粒子が特に好ましい。

【0042】このような各種形状を有するフィラーのサイズとしては、重合性化合物含有物及び／または電解質含有液と混合でき、さらに電極との複合が可能な大きさであれば特に限定はないが、大きさとしては0.01μm～100μmが好ましく、0.01μm～10μmが特に好ましく、0.01μm～1μmがさらに好ましい。また、フィラーの形状としては球形、卵形、立方体状、直方体状、円筒ないし棒状等の種々の形状のものをを用いることができる。さらにフィラーを複合した高分子固体電解質中の電解質含有液の保有量を多くし、イオン伝導性、移動度を増加させるという目的では、フィラー

の比表面積はできるだけ大きいことが好ましく、BET法で $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましい。

【0043】フィラーの添加量は多すぎると逆に複合電解質の強度やイオン伝導性を低下させたり、重合性化合物含有物及び／または電解質含有液と混合した場合の混合物の流動性を損い、電極との複合や成型がしづらくなるという問題を生じる。従って添加量としては、複合電解質に対して $50\text{ wt}\%$ 以下が好ましく、 0.1 から $30\text{ wt}\%$ の範囲が特に好ましい。

【0044】複合電解質と電極との複合方法としては特に制限がないが、例えば、一般式(1)または(2)で表される官能基を有する(メタ)アクリロイル系化合物の少なくとも一種とフィラーの混合物、または電解質、溶媒及び他の重合性化合物から選ばれる少なくとも一種のものを更に含む混合物を電極内に含浸後、かかる(メタ)アクリロイル系化合物を重合する方法が、均一に複合でき、推奨できる。さらに一般式(1)または(2)で表される官能基を有する(メタ)アクリロイル系化合物の少なくとも一種とフィラーの混合物、または電解質、溶媒及び他の重合性化合物から選ばれる少なくとも一種のものを更に含む混合物と電極材料とを混合後、その混合物をアルミ箔等の集電体上に配置し、かかる(メタ)アクリロイル系化合物を重合する方法も均一な複合法として推奨できる。

【0045】また本発明の高分子固体電解質中に溶媒としての有機化合物を添加するときは、高分子固体電解質のイオン伝導度がさらに向上するので好ましい。使用できる溶媒としては、本発明の高分子固体電解質に用いる一般式(1)または(2)で表される官能基を有する化合物との相溶性が良好で、誘電率が大きく、沸点が 70°C 以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。そのような溶媒としては、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート等のカーボネート類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン等の硫黄化合物、リン酸エステル類等が挙げられる。この中で、オリゴエーテル類及びカーボネート類が好ましく、カーボネート類が特に好ましい。

【0046】溶媒の添加量が多いほど高分子固体電解質のイオン伝導度は高くなるが、多過ぎると高分子固体電解質の機械的強度が低下する。好ましい添加量としては、本発明の高分子固体電解質に用いる重合性化合物重量の 12 倍量以下であり、 8 倍量以下が特に好ましい。本発明の高分子固体電解質中の一般式(1)または

(2)で表される官能基を有する化合物の少なくとも一種から重合される高分子及び／または該化合物を共重合成分として共重合される高分子と複合に用いる電解質の複合比は、高分子の重量に対し、 $0.1\sim 50$ 重量%が好ましく、 $1\sim 30$ 重量%が特に好ましい。複合に用いる電解質が 50 重量%以上の比率で存在すると、イオンの移動が大きく阻害され、逆に 0.1 重量%以下の比率では、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。

【0047】複合に用いる電解質の種類は特に限定されるものではなく、電荷でキャリアーとしたいイオンを含んだ電解質を用いればよいが、高分子固体電解質中での解離定数が大きいことが望ましく、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等のアルカリ金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 等の4級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 等の4級ホスホニウム塩、 AgClO_4 等の遷移金属塩あるいは塩酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸等のプロトン酸が推奨される。

【0048】本発明の電池に用いる負極活物質としては、後述のように、アルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料のようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位のものをを用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。従って、かかる負極を用い、アルカリ金属イオンをキャリアーとする電池に用いる場合の高分子固体電解質中の電解質としてはアルカリ金属塩が必要となる。このアルカリ金属塩の種類としては、例えば、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 NaCF_3SO_3 、 LiI 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等を挙げることができる。負極の中で、アルカリ金属としては、リチウムまたはリチウム合金を用いた場合が、高電圧、高容量であり、かつ薄膜化が可能である点から最も好ましい。また、炭素材負極の場合には、アルカリ金属イオンだけでなく、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、各種プロトン酸が使用できる。

【0049】電気二重層コンデンサの場合に複合に用いる電解質の種類は特に限定されるものではなく、電荷キャリアーとしたいイオンを含んだ化合物を用いればよいが、高分子固体電解質中での解離定数が大きく、分極性電極と電気二重層を形成しやすいイオンを含むことが望ましい。このような化合物としては、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{ClO}_4$ 等の4級アンモニウム塩、 AgClO_4 等の遷移金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 等の4級ホスホニウム塩、 LiCF_3SO_3 、 Li

PF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等のアルカリ金属塩、パラトルエンスルホン酸等の有機酸及びその塩、塩酸、硫酸等の無機酸等が挙げられる。この中で、出力電圧が高く取れ、解離定数が多いという点から、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、アルカリ金属塩が好ましい。4級アンモニウム塩の中では、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NBF}_4$ のような、アンモニウムイオンの窒素上の置換基が異なっているものが、高分子固体電解質への溶解性あるいは解離定数が多いという点から好ましい。

【0050】本発明の電池の構成において、負極にアルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料のようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位の電極活物質（負極活物質）を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、リチウム金属あるいはリチウム／アルミニウム合金、リチウム／鉛合金、リチウム／アンチモン合金等のリチウム合金類が最も低酸化還元電位であるため特に好ましい。また、炭素材料も Li イオンを吸蔵した場合低酸化還元電位となり、しかも安定、安全であるという点で特に好ましい。 Li イオンを吸蔵放出できる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレン類等が挙げられる。

【0051】本発明の電池の構成において、正極に金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質（正極活物質）を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、充填密度が高くなり、体積容量密度が高くなるという点では、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム等の金属硫化物が好ましく、特に酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト等が高容量、高電圧という点から好ましい。

【0052】この場合の金属酸化物や金属硫化物を製造する方法は特に限定されず、例えば、「電気化学、第2巻、574頁、1954年」に記載されているような、一般的な電解法や加熱法によって製造される。また、これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば、 Li_xCoO_2 や Li_xMnO_2 等の形で Li 元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入（複合）した状態で用いるのが好ましい。このように Li 元素を挿入する方法は特に限定されず、例えば、電気化学的に Li イオンを挿入する方法や、米国特許第4357215号に記載されているように、 Li_2CO_3 等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

Li_2CO_3 等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

【0053】また柔軟で、薄膜にし易いという点では、導電性高分子が好ましい。導電性高分子の例としては、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレノフェン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレノフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。これらの電池あるいは電極において電極活物質として用いられる導電性高分子は、後述のような化学的あるいは電気化学的方法あるいはその他の公知の方法に従って製造される。

【0054】また、炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、フッ化黒鉛、ピッチ系炭素、ポリアセン等が挙げられる。また、本発明の電池あるいは電極において電極活物質として用いられる炭素材料は、市販のものをを用いることができ、あるいは公知の方法に従って製造される。

【0055】次に、本発明の電極及び電池の製造方法の一例について詳しく説明する。本発明の電極は、例えば、一般式（1）または（2）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種とフィラーの一種を混合し、場合によっては、更に少なくとも一種の電解質塩及び／または他の重合性化合物及び／または溶媒を添加して、前記の電極活物質（正極活物質または負極活物質）と混合する。その場合、混合する各成分の比率は、目的とする電池により適切なものとする。このようにして得た重合性化合物／フィラー／電極活物質組成物を膜状等の形状に成形後、重合を行うことにより電極を製造する。この方法において、重合は前述の重合性化合物及び／または混合物から重合体を得る場合と同様の重合方法によることができ、例えば、加熱及び／または活性光線照射により重合を行なうことができる。電極活物質が、例えば有機溶媒可溶性のアニリン系重合体や LiCoO_2 の様な酸化物粉体の場合のように、流動性の高い重合性化合物／フィラー／電極活物質組成物を与える場合には、該組成物を、集電体あるいはその他ガラス等の支持体上に塗布して成膜する方法で成形後、重合することにより電極を製造する。

【0056】また本発明の電極は予め集電体上に成型された電極内に、例えば、一般式（1）または（2）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種とフィラーの一種を混合し、場合によっては、更に少なく

とも一種の電解質塩及び／または他の重合性化合物及び／または溶媒を添加した重合性混合物を含浸させた後上記重合性化合物を前述した方法と同様の方法で重合することによっても得ることができる。その場合、混合する各成分の比率は、目的とする電池により適切なものとする。

【0057】次に本発明の電池の製造方法の例を説明する。上記の方法で製造した、電極活物質／高分子／フィラーを含む電極を少なくとも一方の電極とし、同様にして製造した他の電極活物質を含む電極あるいはその他通常用いられる電極をもう一方の電極とし、両極を互いに接触しないように電池構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置する。例えば、電極の端に適当な厚みのスペーサーを介して正極と負極をはり合せて、前記構造体内に入れ、次に、正極と負極の間に、一般式（１）または（２）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種とアルカリ金属塩のごとき電解質から選ばれる少なくとも一種の電解質及びフィラーの一種を混合し、場合によっては、更に他の重合性化合物及び／または溶媒を添加混合して調製した重合性組成物を注入した後、例えば、加熱及び／または活性光線照射により重合する等、前述の一般式（１）または（２）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種から得られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体を得る場合の重合方法と同様の方法で重合することにより、あるいは、更に、重合後必要に応じてポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止することにより、電極と電解質が良好に接触した電池が得られる。

【0058】本発明では以下の方法で電池を製造することもできる。一般式（１）または（２）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種とアルカリ金属塩のごとき電解質から選ばれる少なくとも一種の電解質及びフィラーの一種を混合し、場合によっては、更に他の重合性化合物及び／または溶媒を添加混合して調製した重合性組成物を予め加熱及び／または活性光線照射により重合する等、前述の一般式（１）または（２）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種から得られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体を得る場合の重合方法と同様の方法で重合することにより得た自立膜を作製する。通常の電極活物質とバインダーから得られる正極、負極を上記自立膜を介してはり合せて、電池構造体内に入れ、次に、正極と負極内に、一般式（１）または（２）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種とアルカリ金属塩のごとき電解質から選ばれる少なくとも一種の電解質及びフィラーの一種を混合し、場合によっては、更に他の重合性化合物及び／または溶媒を添加混合して調製した重合性組成物を含浸した後、例えば、加熱及び／または活性光線照射により重合する等、前述の一般式

（１）または（２）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種から得られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体を得る場合の重合方法と同様の方法で重合することにより、あるいは、更に、重合後必要に応じてポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止することにより、電極と電解質が良好に接触した電池が得られる。

【0059】尚、前記電池構成用構造体あるいは前記支持体はSUS等の金属、ポリプロピレン、ポリイミド等の樹脂、あるいは導電性あるいは絶縁性ガラス等のセラミックス材料であればよいが、特にこれらの材料からなるものに限定されるものではなく、また、その形状は、筒状、箱状、シート状その他いかなる形状でもよい。このようにして製造される本発明の電池の一例として、薄膜固体二次電池の一例の概略断面図を図1に示す。図中、1は正極、2は高分子固体電解質、3は負極、4は集電体、5は絶縁性樹脂封止剤であり、6はスペーサーである絶縁性樹脂フィルムである。捲回型電池を製造する場合は、あらかじめ、調製しておいた高分子固体電解質自立膜を介して、上記正極及び負極をはりあわせ、捲回し、電池構成用構造体内に挿入後に更に前記重合性組成物を注入し、重合させるという方法も可能である。

【0060】次に本発明の電気二重層コンデンサについて説明する。本発明の電極は電気二重層コンデンサの分極性電極としても使用可能である。本発明の分極性電極は、例えば、一般式（１）または（２）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種とフィラーの一種を混合し、場合によっては、更に少なくとも一種の電解質塩及び／または他の重合性化合物及び／または溶媒を添加して、炭素材料のような分極性材料と混合する。その場合、混合する各成分の比率は、目的とする電気二重層コンデンサにより適切なものとする。このようにして得た重合性化合物／フィラー／分極性材料組成物を膜状等の形状に成形後、重合を行うことにより電極を製造する。この方法において、重合は前述の重合性化合物及び／または混合物から重合体を得る場合と同様の重合方法によることができ、例えば、加熱及び／または活性光線照射により重合を行なうことができる。

【0061】また本発明の分極性電極は予め集電体上に成型された電極内に、例えば、一般式（１）または（２）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種とフィラーの一種を混合し、場合によっては、更に少なくとも一種の電解質塩及び／または他の重合性化合物及び／または溶媒を添加した重合性組成物を含浸させた後上記重合性化合物を前述した方法と同様の方法で重合することによっても得ることができる。その場合、混合する各成分の比率は、目的とする電気二重層コンデンサにより適切なものとする。分極性材料としての炭素材料としては、比表面積が大きければ特に制限はないが、比表面積の大きいほど電気二重層の容量が大き

なり好ましい。例えば、ファーンズブラック、サーマルブラック（アセチレンブラックを含む）、チャンネルブラック等のカーボンブラック類や、椰子がら炭等の活性炭、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法で製造したいわゆる熱分解黒鉛、ポリアセン及びC₆₀、C₇₀を挙げることができる。

【0062】本発明の電気二重層コンデンサの一例の概略断面図を図2に示す。この例は、大きさ1cm×1cm、厚み約0.5mmの薄型セルで、9は集電体であり、集電体の内側には一対の分極性電極8が配置されており、その間に高分子固体電解質膜10が配置されている。7はスペーサーであり、この例では絶縁性フィルムが用いられ、11は絶縁性樹脂封止剤、12はリード線である。集電体9は電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。

【0063】次に本発明の電気二重層コンデンサの製造方法の一例について説明する。前述の方法で製造した分極性材料／高分子／フィラーからなる分極性電極2枚をお互いに接触しないようにコンデンサ構成用構造体内に入れ、または支持体上に配置する。例えば、電極の端に適当な厚みのスペーサーを介して両電極をはり合せて、前記構造体内に入れ、次に、この2枚の分極性電極の間に、重合性化合物と電解質及びフィラーを混合し、場合によってはさらに他の重合性化合物及び／または溶媒を添加混合して調製した重合性組成物を注入した後、上記と同様の方法により重合することにより、あるいは、さらに、重合後必要に応じてポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止することにより、電極と電解質が良好に接触した電気二重層コンデンサが得られる。かかる重合性組成物を調製する場合、混合する各成分の比率は、目的とするコンデンサにより適切なものとする。

【0064】本発明では以下の方法で電気二重層コンデンサを製造することもできる。一般式（1）または（2）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種とアルカリ金属塩のごとき電解質から選ばれる少なくとも一種の電解質及びフィラーの一種を混合し、場合によっては、更に他の重合性化合物及び／または溶媒を添加混合して調製した重合性組成物を予め加熱及び／または活性光線照射により重合する等、前述の一般式（1）または（2）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種から得られる重合体及び／または

該化合物を共重合成分とする共重合体を得る場合の重合方法と同様の方法で重合することにより得た自立膜を作製する。通常、分極性材料とバインダーから得られる2枚の分極性電極を上記自立膜を介してはり合せて、電気二重層コンデンサ構造体内に入れ、次に、2枚の分極性電極内に、一般式（1）または（2）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種とアルカリ金属塩のごとき電解質から選ばれる少なくとも一種の電解質及びフィラーの一種を混合し、場合によっては、更に他の重合性化合物及び／または溶媒を添加混合して調製した重合性組成物を含浸した後、例えば、加熱及び／または活性光線照射により重合する等、前述の一般式（1）または（2）で表される官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種から得られる重合体及び／または該化合物を共重合成分とする共重合体を得る場合の重合方法と同様の方法で重合することにより、あるいは、更に、重合後必要に応じてポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止することにより、電極と電解質が良好に接触した電気二重層コンデンサが得られる。

【0065】尚、前記コンデンサ構成用構造体あるいは前記支持体は、SUS等の金属、ポリプロピレン、ポリイミド等の樹脂、あるいは導電性あるいは絶縁性ガラス等のセラミックス材料であればよいが、特にこれらの材料からなるものに限定されるものではなく、また、その形状は、筒状、箱状、シート状その他いかなる形状でもよい。電気二重層コンデンサの形状としては、図2のようなシート型のほかに、コイン型、あるいは分極性電極及び高分子固体電解質のシート状積層体を円筒状に捲回し、円筒管状のコンデンサ構成用構造体内に入れ、封止して製造された円筒型等であっても良い。捲回型コンデンサを製造する場合は、あらかじめ調製しておいた高分子固体電解質自立膜を介して、上記分極性電極をはりあわせ、捲回し、コンデンサ構成用構造体内に挿入後に更に前記重合性組成物を注入し、重合させるという方法も可能である。

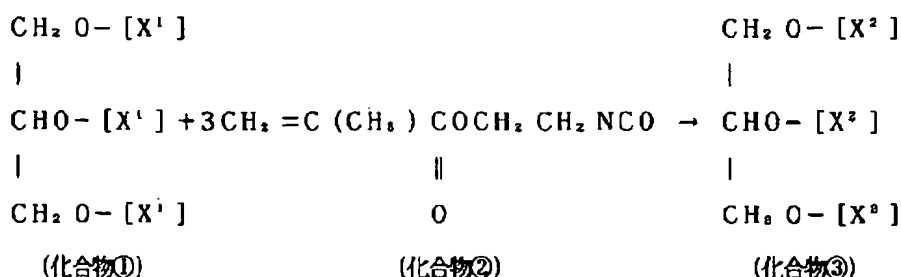
【0066】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示しさらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

【0067】〔実施例1〕

<化合物3の合成>

【化1】



【ただし、 $[\text{X}^1]$ は $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$ 、また

$[\text{X}^2]$ は $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を示す。】



化合物① (KOH価 34.0mg/g、 $m/n=7/3$) 50.0g 及び化合物② 4.6g を窒素雰囲気中でよく精製したTHF100mlに溶解した後、0.44gのジブチルチンジラウレートを追加する。その後、25℃で約15時間反応させることにより、無色の粘稠液体を得た。その¹H-NMR、IR及び元素分析の結果から、化合物①と化合物②は1対3で反応し、さらに、化合物②のイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成しており、化合物③が生成していることがわかった。

【0068】【実施例2】化合物③ 1.0g、ジエチルカーボネート(DEC) 1.5g、エチレンカーボネート(EC) 1.5g、LiBF₄ 0.30g、及びイルガキュアー500(チバガイギー社製) 0.02gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、光重合性モノマー溶液を得た。この重合性モノマー溶液にアルゴン雰囲気下、フィラーとしてアルミニウムオキシドC(二次粒子大きさ平均約0.2μm、日本エアロジル製、比表面積約100m²/g)を0.24g添加し、攪拌することにより、乳白色の溶液とした。この乳白色重合性モノマー溶液をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、水銀ランプを10分照射したところ、電解液を含浸した化合物③重合体/アルミニウムオキシドC複合フィルムが約30μmの白濁色自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 3×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} S/cmであった。

【0069】【実施例3】化合物③ 1.0g、ジエチルカーボネート(DEC) 1.5g、エチレンカーボネート(EC) 1.5g、LiBF₄ 0.30g、及びアゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 0.1gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、熱重合性モノマー溶液を得た。この重合性モノマー溶液にアルゴン雰囲気下、フィラーとしてアルミニウムオキシドC(二次粒子大きさ平均約0.2μm、日本エアロジル製、比表面積約100m²/g)を0.24g添加し、攪拌することにより、乳白色の溶液とした。この乳白色重合性モノマー溶液をアルゴン雰囲気下、PETフィ

ルム上に塗布後、PPフィルムで覆い、80℃で約30分加熱重合したところ、電解液を含浸した化合物③重合体/アルミニウムオキシドC複合フィルムが約30μmの白濁色自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 2.5×10^{-3} 、 0.8×10^{-3} S/cmであった。

【0070】【実施例4】LiBF₄に代えて電池グレードLiPF₆(橋本化成製) 0.50g用いた以外は実施例2と同様にして、高分子固体電解質を約30μmの自立フィルムとして得た。この固体電解質の25℃、-10℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 3.5×10^{-3} 、 1.2×10^{-4} S/cmであった。

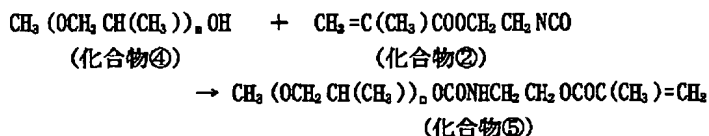
【0071】【実施例5】LiBF₄に代えて精製テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート(TEAB)(橋本化成製)を0.80g用いた以外は実施例2と同様にして、高分子固体電解質を約30μmの自立フィルムとして得た。この固体電解質の25℃、-10℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、 3.5×10^{-3} 、 1.0×10^{-4} S/cmであった。

【0072】【実施例6】アルミニウムオキシドCの代りにシリカ微粒子(エアロジルRX200、日本エアロジル製、二次粒子大きさ平均約0.2μm、比表面積約140m²/g)を同量用いた以外は実施例2と同様にして化合物③重合体/エアロジルRX200複合フィルムが約30μmの自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 3.5×10^{-3} 、 1.2×10^{-3} S/cmであった。

【0073】【実施例7】アルミニウムオキシドCの代りに高純度β-アルミナ微粒子(昭和電工製アルミナハイジライトH-43M、比表面積約8.0m²/g、二次粒子大きさ平均約0.6μm)を同量用いた以外は実施例3と同様にして、熱重合性モノマー溶液を得、さらに

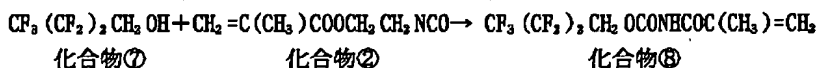
実施例3と同様の加熱重合により化合物③重合体／ハイジライトH-43M複合フィルムが約30 μ mの自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 2.0×10^{-3} 、 0.7×10^{-3} S/cmであった。

【0074】〔実施例8〕アルミニウムオキシドCの代りにアルミナファイバー（ニチアス製 ルビールTRA-08、平均繊維径3.0 μ m、平均繊維長75.0 μ m）を同量用いた以外は実施例3と同様にして、熱重



化合物④（平均分子量Mn=550）55g、化合物②15.5gを窒素雰囲気中でよく精製したTHF100mlに溶解した後、0.66gのジブチルチンジラウレートを追加した。その後、25℃で約15時間反応させることにより、無色の粘稠液体を得た。その¹H-NMR、IR及び元素分析の結果から、化合物④と化合物②は1対1で反応し、さらに、化合物②のイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成しており、化合物⑤が生成していることがわかった。

【0076】〔実施例10〕化合物⑤0.3g、実施例2で合成した化合物③0.7g、ジエチルカーボネート（DEC）1.5g、エチレンカーボネート（EC）1.5g、LiBF₄0.30g、及びAIBN0.1gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、熱重合性モノマー溶液を得た。この重合性モノマー溶液にアルゴン雰囲気下、フィラーとしてアルミニウムオキシドC（二次粒子大きさ平均約0.2 μ m、日本エアロジル製、比表面積約100m²/g）を0.24g添加し、攪拌することにより、乳白色の溶液とした。この乳白色重合性モノマー溶液をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、PPフィルムで覆い、80℃で約30分加熱重合したところ、電解液を含浸した化合物③+⑤共重合体／アルミニウムオキシドC複合フィルムが約30 μ mの白濁色自立フィルムとして得られ



化合物⑦（2,2,3,3,4,4,4-ヘptaフルオロ-1-ブタノール、アルドリッチ製）20g、化合物②15.5gを窒素雰囲気中でよく精製したTHF100mlに混合した後、0.66gのジブチルチンジラウレートを追加する。その後、25℃で約15時間反応させることにより、無色の粘稠液体として化合物⑧を得た。その¹H-NMR、IR及び元素分析の

合性モノマー溶液を得、さらに実施例3と同様の加熱重合により化合物③重合体／ルビールTRA-08複合フィルムが約30 μ mの自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 2.2×10^{-3} 、 0.8×10^{-3} S/cmであった。

【0075】〔実施例9〕

<化合物⑤の合成>

た。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 3.0×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} S/cmであった。

【0077】〔実施例11〕化合物⑤：CH₃(OCH₂CH₂)_mOOC(CH₃)=CH₂（日本油脂、ブレンマーAE-400、Mw400）0.3g、実施例2で合成した化合物③0.7g、ジエチルカーボネート（DEC）1.5g、エチレンカーボネート（EC）1.5g、LiBF₄0.30g、及びAIBN0.1gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、熱重合性モノマー溶液を得た。この重合性モノマー溶液にアルゴン雰囲気下、フィラーとしてアルミニウムオキシドC（二次粒子大きさ平均約0.2 μ m日本エアロジル製、比表面積約100m²/g）を0.24g添加し、攪拌することにより、乳白色の溶液とした。この乳白色重合性モノマー溶液をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、PPフィルムで覆い、80℃で約30分加熱重合したところ、電解液を含浸した化合物③+⑤共重合体／アルミニウムオキシドC複合フィルムが約30 μ mの白濁色自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 2.8×10^{-3} 、 0.7×10^{-3} S/cmであった。

【0078】〔実施例12〕

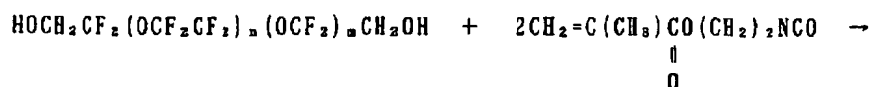
<化合物⑧の合成>

結果から、化合物⑦と化合物②は1対1で反応し、さらに、化合物②のイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成してしていることがわかった。

【0079】〔実施例13〕

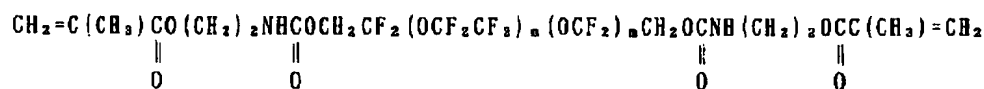
<化合物10の合成>

【化2】



化合物⑨

化合物②



化合物10

化合物⑨（日本アオジムント製、Z d o l 平均分子量2000）100g、化合物② 15.5gを窒素雰囲気中でよく精製したTHF100mlに混合した後、0.66gのジブチルチンジラウレートを添加する。その後、25℃で約15時間反応させることにより、無色の粘稠液体として化合物10を得た。その¹H-NMR、IR及び元素分析の結果から、化合物⑨と化合物②は1対2で反応し、さらに、化合物②のイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成していることがわかった。

【0080】〔実施例14〕化合物⑨ 0.3g、化合物10 0.7g、ジエチルカーボネート（DEC）1.5g、エチレンカーボネート（EC）1.5g、LiBF₄ 0.30g、及びイルガキュア500（チバガイギー社製）0.02gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、光重合性モノマー溶液を得た。この重合性モノマー溶液にアルゴン雰囲気下、フィルターとしてアルミニウムオキシドC（二次粒子大きさ平均約0.2μm、日本エアロジル製、比表面積約100m²/g）を0.24g添加し、攪拌することにより、乳白色の溶液とした。この乳白色重合性モノマー溶液をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、水銀ランプを10分照射したところ、電解液を含浸した化合物⑨+10共重合体／アルミニウムオキシドC複合フィルムが約30μmの白濁色自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、1×10⁻³、0.5×10⁻³S/cmであった。

【0081】〔実施例15〕化合物⑨ 0.3g、化合物10 0.7g、ジエチルカーボネート（DEC）1.5g、エチレンカーボネート（EC）1.5g、LiBF₄ 0.30g、及びAIBN 0.1gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、熱重合性モノマー溶液を得た。この重合性モノマー溶液にアルゴン雰囲気下、フィルターとしてアルミニウムオキシドC（二次粒子大きさ平均約0.2μm、日本エアロジル製、比表面積約100m²/g）を0.24g添加し、攪拌することにより、乳白色の溶液とした。この乳白色重合性モノマー溶液をアルゴン雰囲気下、PETフィルム上に塗布後、PPフィルムで覆い、80℃で約30分加熱重合したところ、電解液を含浸した化合物⑨+10共重合体／アルミニウムオキシドC複合フィルムが約30μmの白

濁色自立フィルムとして得られた。このフィルムの25℃、-20℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、1.0×10⁻³、0.4×10⁻³S/cmであった。

【0082】〔実施例16〕

<コバルト酸リチウム正極①の製造>11gのLi₂CO₃と24gのCo₃O₄を良く混合し、酸素雰囲気下、800℃で24時間加熱後、粉砕することによりLiCoO₂粉末を得た。このLiCoO₂粉末とアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを重量比8:1:1で混合し、さらに過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約25μmのアルミ箔上に1cm×1cm、約200μmの厚さに塗布成型した。さらに、約100℃で24時間加熱真空乾燥することにより、コバルト酸リチウム正極①（80mg）を得た。

【0083】〔実施例17〕

<黒鉛負極①の製造>MCMB黒鉛（大阪ガス製）、気相法黒鉛繊維（昭和電工（株）製：平均繊維径、0.3μm、平均繊維長、2.0μm、2700℃熱処理品）、ポリフッ化ビニリデンの重量比8.6:0.4:1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約15μmの銅箔上に10mm×10mm、約250μmの厚さに塗布成型した。さらに、約100℃で24時間加熱真空乾燥することにより、黒鉛負極①（30mg）を得た。

【0084】〔実施例18〕

<Liイオン二次電池の製造>アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例17で製造した黒鉛負極①（10mm×10mm）に実施例3で調製した化合物③系フィルター入り熱重合性モノマー溶液を含浸させたものに、実施例2で調製したフィルター入り高分子固体電解質フィルム（12mm×12mm）を黒鉛負極上に貼り合わせ、さらに実施例16で製造したコバルト酸リチウム正極①（10mm×10mm）に実施例3で調製した化合物③系フィルター入り熱重合性モノマー溶液を含浸させたものを貼り合わせ、電池端部をエポキシ樹脂で封印後、80℃で約1時間加熱することにより熱重合性モノマー溶液を硬化させ、黒鉛／酸化コバルト系Liイオン二次電池を得た。得られた電池の断面図を図3に示す。この電池

を、作動電圧2.75～4.2V、電流0.5mA で充放電を繰返したところ、最大放電容量は7.3mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は430回であった。また、この電池を、作動電圧2.5～4.2V、電流3.0mA で充放電を繰返したところ、最大放電容量は5.8mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は380回であった。

【0085】〔実施例19〕

＜Liイオン二次電池の製造＞アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例17で製造した黒鉛負極①（10mm×10mm）に実施例3で調製した化合物③系フィラー入り熱重合性モノマー溶液を含浸させたものの端部約1mm四方を25μmのポリイミドフィルムで、スペーサーとして被覆した。次に実施例2で調製した化合物③系フィラー入り熱重合性モノマー溶液を黒鉛負極上のスペーサ枠内に塗布し、水銀ランプを10分照射することにより、熱重合性モノマー溶液を硬化させ負極上にフィラー入り高分子固体電解質層を形成させた。さらに実施例16で製造したコバルト酸リチウム正極①（10mm×10mm）に実施例3で調製した化合物③系フィラー入り熱重合性モノマー溶液を含浸させたものを貼り合わせ、電池端部をエポキシ樹脂で封印後、80℃で約1時間加熱することにより熱重合性モノマー溶液を硬化させ、黒鉛／酸化コバルト系Liイオン二次電池を得た。得られた電池の断面図を図1に示す。この電池を、作動電圧2.75～4.2V、電流0.5mA で充放電を繰返したところ、最大放電容量は7.3mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は360回であった。また、この電池を、作動電圧2.5～4.2V、電流3.0mA で充放電を繰返したところ、最大放電容量は6.3mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は300回であった。

【0086】〔実施例20〕

＜Liイオン二次電池の製造＞化合物③系フィラー入り熱重合性モノマー溶液の代りに実施例10で調製した化合物③+⑤系フィラー入り熱重合性モノマー溶液を用いた以外は実施例18と同様にして図3で表される断面図のLiイオン二次電池を製造した。この電池を、作動電圧2.75～4.2V、電流0.5mA で充放電を繰返したところ、最大放電容量は7.3mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は380回であった。また、この電池を、作動電圧2.5～4.2V、電流3.0mA で充放電を繰返したところ、最大放電容量は6.1mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は350回であった。

【0087】〔実施例21〕

＜Liイオン二次電池の製造＞化合物③系フィラー入り熱重合性モノマー溶液の代りに実施例15で調製した化合物⑧+10系フィラー入り熱重合性モノマー溶液を用い、化合物③系フィラー入り高分子固体電解質フィルムの代りに実施例14で製造した化合物⑧+10系フィラー入り高分子固体電解質フィルムを用いた以外は実施例1

8と同様にして図3で表される断面図のLiイオン二次電池を製造した。この電池を、作動電圧2.75～4.2V、電流0.5mA で充放電を繰返したところ、最大放電容量は6.8mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は420回であった。また、この電池を、作動電圧2.5～4.2V、電流3.0mA で充放電を繰返したところ、最大放電容量は6.3mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は380回であった。

【0088】〔実施例22〕

＜コバルト酸リチウム正極②の製造＞実施例16で製造したLiCoO₂粉末とアセチレンブラック、実施例3で調製したフィラー入り熱重合性モノマー溶液を重量比7.0：0.5：2.5で混合し、この組成物を約25μmのアルミ箔上に1cm×1cm、約200μmの厚さに塗布、加圧成型後、密閉容器中、80℃、30分加熱することにより、熱重合性モノマー溶液を硬化させ、フィラー入り熱重合性化合物／コバルト酸リチウム複合正極②（92mg）を得た。

【0089】〔実施例23〕

＜黒鉛負極②の製造＞MCMB黒鉛（大阪ガス製）、気相法黒鉛繊維（昭和電工（株）製：平均繊維径、0.3μm、平均繊維長、2.0μm、2700℃熱処理品）、実施例3で調製したフィラー入り熱重合性モノマー溶液を重量比6.0：0.3：3.7で混合し、この組成物を約15μmの銅箔上に10mm×10mm、約250μmの厚さに塗布、加圧成型後、密閉容器中、80℃、30分加熱することにより、熱重合性モノマー溶液を硬化させ、フィラー入り熱重合性化合物／黒鉛複合負極②（41mg）を得た。

【0090】〔実施例24〕

＜Liイオン二次電池の製造＞アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例23で製造した黒鉛複合負極②（10mm×10mm）の端部約1mm四方を25μmのポリイミドフィルムで、スペーサーとして被覆した。次に実施例3で調製した化合物③系フィラー入り熱重合性モノマー溶液を黒鉛負極上のスペーサ枠内に塗布し、さらに実施例22で製造したコバルト酸リチウム複合正極②（10mm×10mm）を貼り合わせ、電池端部をエポキシ樹脂で封印後、80℃で約1時間加熱することにより熱重合性モノマー溶液を硬化させ、図1で表される黒鉛／酸化コバルト系Liイオン二次電池を得た。この電池を、作動電圧2.75～4.2V、電流0.5mA で充放電を繰返したところ、最大放電容量は7.0mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は450回であった。また、この電池を、作動電圧2.5～4.2V、電流3.0mA で充放電を繰返したところ、最大放電容量は6.4mAhで、容量が50%に減少するまでのサイクル寿命は350回であった。

【0091】〔実施例25〕

＜活性炭電極の製造＞椰子がら活性炭とポリフッ化ビニ

リデンの重量比 9.0 : 1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物をステンレス箔上に1 cm×1 cmの大きさに約150 μmの厚さに塗布した。約100℃で10時間真空乾燥し、活性炭電極(14mg)を得た。

【0092】[実施例26]

＜電気二重層コンデンサの製造＞アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例25で製造した活性炭電極(14 mg) 1 cm×1 cmに、実施例3で調製した熱重合性モノマー溶液を含浸した電極を二個用意した。次に、実施例2で製造した高分子固体電解質フィルム(12 mm×12 mm)を一方の電極に貼り合わせ、さらにもう一枚の電極をはり合わせ、コンデンサ端部をエポキシ樹脂で封止後、80℃で30分加熱することにより、図4に示すような電気二重層コンデンサを製造した。このコンデンサを、作動電圧0～2.0 V、電流0.2 mAで充放電を行なったところ、最大容量は430 mFであった。また、この条件で充放電を50回繰り返してもほとんど容量に変化はなかった。

【0093】[実施例27]

＜電気二重層コンデンサの製造＞ア
アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例25で製造した活性炭電極(14mg) 1 cm×1 cmに、実施例3で調製した熱重合性モノマー溶液を含浸した電極を二個用意した。次いで上記電極の一方の端部約1 mm四方を厚さ25 μmのポリイミドフィルムで被覆し、実施例3で調製した熱重合性モノマー溶液を電極上のスペーサー枠内に塗布し、さらにもう一枚の電極をはり合わせ、コンデンサ端部をエポキシ樹脂で封止後、80℃で30分加熱することにより、図2に示すような電気二重層コンデンサを製造した。このコンデンサを、作動電圧0～2.0 V、電流0.2 mAで充放電を行なったところ、最大容量は430 mFであった。また、この条件で充放電を50回繰り返してもほとんど容量に変化はなかった。

【0094】

【発明の効果】本発明の電極複合用高分子固体電解質は重合性の良好な(メタ)アクリレート系官能基を有する重合性化合物と粒径0.01～10 μmの微細なフィラーを混合しているため、高イオン伝導性で電極との複合が容易である。従って本発明の電極複合用高分子固体電解質と複合した電極は、加工性にすぐれ、耐熱性、大電流特性も良好である。

【0095】本発明の電池は、前記電極複合用高分子固体電解質及び／または電極複合用高分子固体電解質と複合された電極を用いることにより、薄膜化など加工も容易であり、薄膜でも短絡の恐れがなく、取り出し電流が

大きく、信頼性の高い電池であり、特に固体型電池とすることができる。また、本発明の電池は、全固体型としては高容量、高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性、信頼性に優れた電池であり、ポータブル機器用主電源、バックアップ電源をはじめとする電気製品用電源、電気自動車用、ロードレベリング用大型電源として使用可能である。また、薄膜化が容易にできるので、身分証明書用カード等のペーパー電池としても使用できる。

【0096】本発明の電気二重層コンデンサは、前記電極複合用高分子固体電解質及び／または電極複合用高分子固体電解質と複合された分極性電極を用いることにより、薄膜でも短絡がなく、出力電圧及び取り出し電流が大きく、信頼性の高い電気二重層コンデンサであり、特に固体型電気二重層コンデンサとすることができる。更に、本発明の電気二重層コンデンサは、従来の全固体型コンデンサと比較しても、高電圧、高容量、高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性、信頼性に優れた電気二重層コンデンサであり、かかる特徴を有する全固体電気二重層コンデンサとすることができる。このためバックアップ電源だけでなく、小型電池との併用で、各種電気製品用電源として使用可能である。また、薄膜化等の加工性に優れており、従来の固体型電気二重層コンデンサの用途以外の用途にも期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の一例として示す、薄型の固体電池の実施例の概略断面図である。

【図2】本発明の電気二重層コンデンサの実施例の概略断面図である。

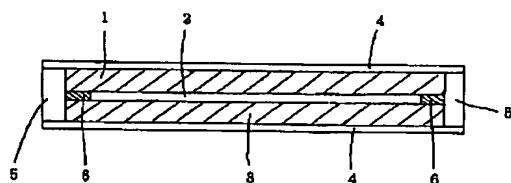
【図3】本発明の電池の一例として示す、薄型の固体電池の実施例の概略断面図である。

【図4】本発明の電気二重層コンデンサの実施例の概略断面図である。

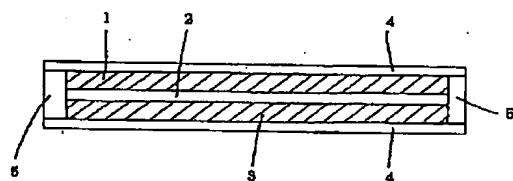
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 高分子固体電解質
- 3 負極
- 4 集電体
- 5 絶縁性樹脂封止剤
- 6 スペーサー
- 7 スペーサー
- 8 分極性電極
- 9 集電体
- 10 高分子固体電解質
- 11 絶縁性樹脂封止剤
- 12 リード線

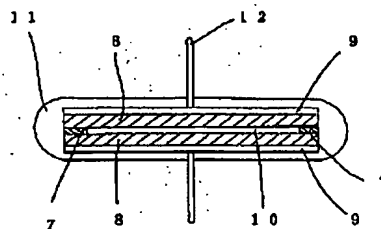
【図1】



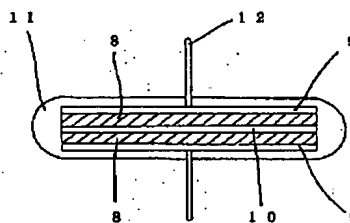
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 時田 孝二

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内